

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)

Ho-Jin Kweon and Geun-Bae Kim)

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE)
LITHIUM BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME)

REQUEST FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application,
namely Korean Patent Application No. 99-7430 filed on March 6, 1999.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: 10/29, 1999

By:


Eric S. Hyman Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Boulevard
Seventh Floor
Los Angeles, California 90025
(310) 207-3800



FEE TRANSMITTAL

Patent fees are subject to annual revision on October 1.
These are the fees effective October 1, 1997.
Small Entity payments must be supported by a small entity statement,
otherwise large entity fees must be paid. See Forms PTO/SB/09-12.
See 37 C.F.R. §§ 1.28 and 1.28

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT (\$) 800.00

Complete if Known

Application Number
Filing Date
First Named Inventor Ho-Jin Kweon, et al.
Examiner Name
Group Art Unit
Attorney Docket Number 03364.P021

METHOD OF PAYMENT (check one)

1. ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge indicated fees and credit any over payments to:

Deposit Account Number 02-2666
Deposit Account Name Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP

- ☒ Charge Any Additional Fee Required Under 37 CFR 1.16 and 1.17 ☐ Charge the Issue Fee Set in 37 CFR 1.18 at the Mailing of the Notice of Allowance.

2. ☒ Payment Enclosed:
☒ Check ☐ Money Order ☐ Other

FEE CALCULATION (fees effective 10/01/96)

1. FILING FEE

Large Entity Code	Small Entity Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid
101	760	201	380	Utility filing fee	\$760
106	310	206	155	Design filing fee	
107	480	207	240	Plant filing fee	
108	760	208	380	Reissue filing fee	
114	150	214	75	Provisional filing fee	

SUBTOTAL (1) (\$) 760.00

2. EXTRA CLAIM FEES

Total Claims	Extra Claims	Fee from below	Fee Paid	
8	-20** = 0	X \$18.00 =	0.00	
Independent Claims	2	-3** = 0	X \$78.00 =	0.00
Multiple Dependent				

**or number of previously paid, if greater; For Reissues, see below

Large Entity Small Entity

Code	Fee (\$)	Code	Fee (\$)	Fee Description
103	18	203	9	Claims in excess of 20
102	78	202	39	Independent claims in excess of 3
104	270	204	135	Multiple Dependent claim
109	78	209	39	**Reissue independent claims over original patent
110	18	210	9	**Reissue claims in excess of 20 and over original patent

SUBTOTAL (2) (\$) 0.00

3. ADDITIONAL FEE

Large Entity Code	Small Entity Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid
105	130	205	65	Surcharge - late filing fee or oath	
127	50	227	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	
139	130	139	130	Non-English specification	
147	2,520	147	2,520	For filing a request for reexamination	
112	920	112	920	Requesting publication of SIR prior to Examiner action	
113	1,840	113	1,840	Requesting publication of SIR after Examiner action	
115	110	215	55	Extension for response within first month	
116	380	216	190	Extension for response within second month	
117	870	217	435	Extension for response within third month	
118	1,360	218	680	Extension for response within fourth month	
128	1,850	228	925	Extension for response within fifth month	
119	300	219	150	Notice of Appeal	
120	300	220	150	Filing a brief in support of an appeal	
121	260	221	130	Request for oral hearing	
138	1,360	138	1,360	Petition to institute a public use proceeding	
140	110	240	55	Petition to revive - unavoidably	
141	1,210	241	605	Petition to revive - unintentionally	
142	1,210	242	605	Utility issue fee (or reissue)	
143	430	243	215	Design issue fee	
144	580	244	290	Plant issue fee	
122	130	122	130	Petitions to the Commissioner	
123	50	123	50	Petitions related to provisional applications	
126	240	126	240	Submission of Information Disclosure Stmt	
581	40	581	40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	40
146	760	246	380	Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))	
149	760	249	380	For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))	
Other fee (specify)					
Other fee (specify)					

SUBTOTAL (3) (\$) 40.00

* Reduced by Basic Filing Fee Paid

SUBMITTED BY

Typed or Printed Name Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

Signature  Date 10/29/97

Complete (if applicable)

Reg. Number

Deposit Account User ID 02-2666

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Box Patent Application, Washington, DC 20231.

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

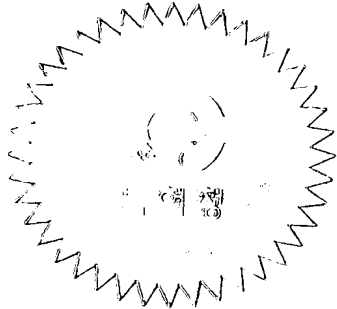
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.



출원번호 : 1999년 특허출원 제7430호
Application Number

출원년월일 : 1999년 3월 6일
Date of Application

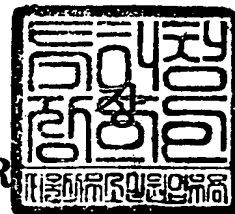
출원인 : 삼성전관 주식회사
Applicant(s)



1999 년 6월 16일

특 허 청

COMMISSIONER



1999/6/16

【서류명】	출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	2
【제출일자】	1999.03.06
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	A POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY AND A METHOD OF PREPARING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성전관 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-000513-0
【대리인】	
【성명】	이상현
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-000525-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON,HO JIN
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김근배
【성명의 영문표기】	KIM,GEUN BAE
【주민등록번호】	610414-1093716
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR

1999/6/16

【발명자】

【성명의 국문표기】	박동곤
【성명의 영문표기】	PARK,DONG GON
【주민등록번호】	600302-1047517
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】	노형곤
【성명의 영문표기】	NOH,HYUNG GON
【주민등록번호】	660627-1000617
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의
규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
김원호 (인) 대리인
이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】	14 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	8 항	365,000 원
【합계】		394,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)-1통

【요약서】

【요약】

사이클 수명 특성, 특히 고온 수명 특성이 우수한 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하기 위한 것으로서, Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$ 및 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다)으로 이루어진 군에서 선택된 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 표면에 금속 산화물이 코팅된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하며, 상기 양극 활물질의 제조 방법으로서, Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$ 및 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다)으로 이루어진 군에서 선택된 물질의 분말을 제조하는 공정과, 상기 분말을 금속 알콕사이드 용액으로 코팅하는 공정, 및 상기 금속 알콕사이드 용액이 코팅된 분말을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 방법을 제공한다.

【대표도】

도 2

1999/6/16

【색인어】

리튬이차전지, 금속알콕사이드, 알루미늄, 마그네슘, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 양극활물질

1999/6/16

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법{A POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY AND A METHOD OF PREPARING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 전지의 고온 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 전지의 고온 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 활물질에 대한 SIMS 분석 결과를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 산업상 이용 분야

<5> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 망간계 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

<6> 종래 기술

1999/6/16

<7> 리튬 이차 전지용 양극 활물질 중에서 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 망간계 활물질은 합성이 용이하며, 제조 비용이 비교적 저렴하고, 환경에 대한 오염도 적다는 장점이 있다. 그 중에서도 LiMn_2O_4 는 전지 시스템의 안정성 등으로 전기 자동차 (electric vehicle)에 적용 가능성이 가장 높은 양극 활물질로 부각되고 있다.

<8> 그러나, LiMn_2O_4 는 LiCoO_2 , LiNiO_2 등의 다른 활물질에 비해 방전 용량이 작고, 고율 충방전시 방전 용량이 급격히 감소하며, 고온에서의 연속적인 충방전시 망간의 용출로 인해 전지 수명이 급격히 열화되는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 사이클 수명 특성이 우수한 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 및 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다)으로 이루어진 군에서 선택된 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질의 표면에 금속 산화물이 코팅된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

<11> 또한, 본 발명은

1999/6/16

Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$ 및 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다)으로 이루어진 군에서 선택된 물질 분말을 제조하는 공정, 상기 분말을 금속 알콕사이드 용액으로 코팅하는 공정, 및 상기 금속 알콕사이드 용액이 코팅된 분말을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 방법을 제공한다.

<12> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<13> 본 발명의 첫 번째 공정은 Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$ 및 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다)의 분말을 제조하는 공정이다. 상기 물질의 제조 공정은 본 분야에서 공지된 방법으로 제조가능하다.

<14> 이어서, 상기

Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$ 또는 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적

1999/6/16

어도 하나이다) 분말을 금속 알콕사이드 용액으로 코팅한다. 상기 금속 알콕사이드 용액은 알콜과 상기 알콜의 1-50중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조한다. 상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sr 등을 사용할 수 있으며, 그 중에서 Si, Mg, Ti 또는 Al을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 알콜로는 메탄올 또는 에탄올을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속의 농도가 1중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액으로 상기 분말을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 50중량%를 초과하면 금속 알콕사이드 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다. 상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 범용 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 가장 간편한 코팅법으로서 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다.

<15> 이와 같이 금속 알콕사이드 용액으로 코팅된 분말을 120℃ 오븐에서 약 5시간 동안 건조시킨다. 이 건조 공정은 분말 내에 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 역할을 한다. 이어서, 200-1000℃의 온도로 1-20시간 열처리한다. 바람직하게는 600-700℃ 온도로 1-10시간 동안 열처리한다. 이 열처리 공정으로 금속 알콕사이드가 금속 산화물로 변화함으로써 표면에 금속 산화물이 코팅된

Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$,

$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$,

$\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 또는 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq$

0.3 , $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되

1999/6/16

는 적어도 하나이다) 활물질이 제조된다. 상기 분말 표면에 형성된 금속 산화물은 금속 알콕사이드로부터 유래하는 금속의 산화물 또는 활물질 중에 존재하는 망간과 금속 알콕사이드 용액으로부터 유래된 금속의 복합 금속 산화물일 수 있다. 상기 금속 산화물의 총 두께는 1-100nm이며, 금속 산화물 중 금속의 양은 0.1-10중량%이다. 더욱 균일한 활물질을 제조하기 위해 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 불로 인하는(blowing) 조건하 즉, 산화 분위기에서 실시하는 것이 바람직하다. 이때, 열처리 온도가 200℃보다 낮으면 코팅된 금속 알콕사이드 용액이 결정화되지 않으므로 이 활물질을 전지에 적용하면 리튬 이온의 이동이 방해될 수 있다.

<16> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<17> 실시예 1

<18> 알루미늄 이소프로폭사이드 분말과 에탄올을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 환류시켜 5중량% 농도의 알루미늄 이소프로폭사이드 용액을 제조하였다. 수분의 양이 조절되는 드라이 룸 내에서 상기 용액과 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$) 분말을 동일 부피로 혼합하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 의 표면을 알루미늄 이소프로폭사이드 용액으로 적신 후, 건조시켰다. 건조시킨 분말을 300℃에서 10시간 건조 공기 분위기에서 열처리를 실시하여 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질, 도전제(카본, 상품명: 슈퍼 P), 바인더(폴리비닐리

1999/6/16

텐플루오라이드, 상품명: KF-1300) 및 용매(N-메틸피롤리돈)를 혼합하여 활물질 조성물 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 극판을 제조하였다. 이 극판, 이에 대한 대극으로서 Li-금속, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 1:1 부피비의 혼합물 및 LiPF_6 를 포함하는 전해액을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<19> 실시예 2

<20> 실시예 1에서, 300°C 대신 900°C 로 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<21> 실시예 3

<22> 알루미늄 이소프로폭사이드 분말과 에탄올을 100°C 정도의 온도에서 약 30분간 환류시켜 5중량% 농도의 알루미늄 이소프로폭사이드 용액을 제조하였다. 수분의 양이 조절되는 드라이 룸 내에서 상기 용액과 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$) 분말을 동일 부피로 혼합하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 표면을 알루미늄 이소프로폭사이드 용액으로 적신 후, 건조시켰다. 건조시킨 분말을 300°C 에서 10시간 건조 공기 분위기에서 열처리를 실시하여 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<23> 비교예 1

<24> 양극 활물질로서 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$) 분말을 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

1999/6/16

<25> 도 1은 실시예 1(b) 및 비교예 1(a)에서 제조한 전지를 50°C , $4.3\text{V}-3.0\text{V}$ 사이에서 0.1C 로 충방전시켰을 때의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 도 2는 실시예 1(b) 및 비교예 1(a)에서 제조한 전지의 고온(50°C) 사이클 수명 특성을 나타낸 것으로서, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전지를 $4.3\text{V}-3.0\text{V}$ 사이에서 연속적으로 충방전시킨 후, 그 결과를 나타내었다. 도 2에서 보이는 바와 같이 실시예 1에 따른 전지가 비교예 1에 따른 전지에 비해 고율 충방전 조건에서 용량의 감소 정도가 작으며, 고온에서의 사이클 수명 특성이 우수함을 알 수 있다. 이러한 사실은 활물질의 표면에 코팅된 금속 산화물 층이 활물질 중의 망간의 용출을 방지하기 때문이다. 도 3은 실시예 3에 따른 양극 활물질의 분석을 위해 실시한 SIMS(secondary ion mass spectrometry) 결과이다. SIMS 분석 결과, 도 3에서 보이는 바와 같이 알루미늄은 활물질의 표면부로 갈수록 많이 존재하며, 망간은 활물질의 표면부보다는 중심부에 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 활물질에 알루미늄 산화물이 표면 처리되었음을 증명하는 것이다.

【발명의 효과】

<26> 상기한 바와 같이 본 발명은 고온 수명 특성이 우수한 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

1999/6/16

【특허청구범위】

【청구항 1】

Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$ 및 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다)으로 이루어진 군에서 선택된 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질의 표면에 금속 산화물이 코팅된 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Si, Mg, Ti 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물의 두께는 1-100nm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물 중 금속의 양은 0.1-10중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 5】

Li_xMnO_2 , Li_xMnF_2 , Li_xMnS_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$,

1999/6/16

$\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 및 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M은 Al, Co, Cr, Mg, Fe 및 La으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다)으로 이루어진 군에서 선택된 물질의 분말을 제조하는 공정과;

상기 분말을 금속 알콕사이드 용액으로 코팅하는 공정; 및

상기 금속 알콕사이드 용액이 코팅된 분말을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 방법.

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드는 Si-알콕사이드, Mg-알콕사이드, Ti-알콕사이드 및 Al-알콕사이드로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 방법.

【청구항 7】

제 5항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드 용액은 금속을 1-50중량%의 농도로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 방법.

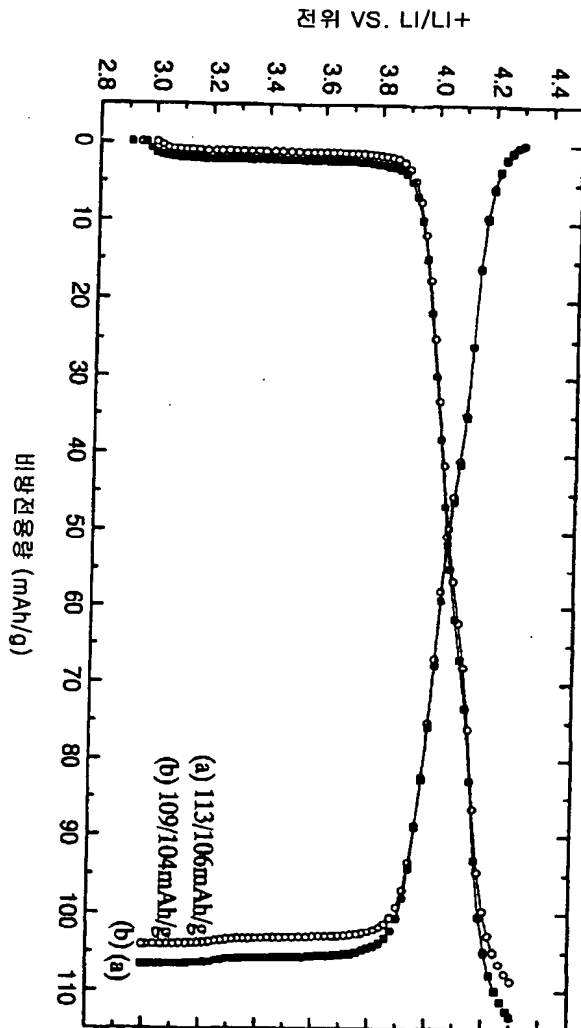
【청구항 8】

제 5항에 있어서, 상기 열처리 공정은 공기 또는 산소 분위기 하에서 200-1000℃의 온도로 1-20시간 열처리하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 방법.

1999/6/16

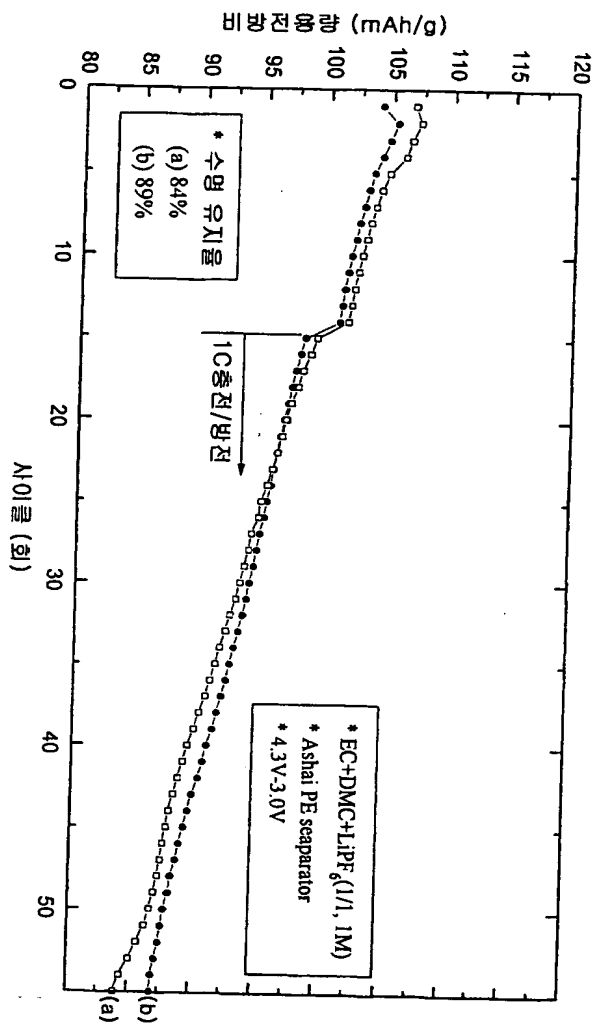
【도면】

【도 1】



1999/6/16

【도 2】



1999/6/16

【도 3】

